

مطالعه نحوه جذب آسفالتین روی سطوح سنگ مخزن با به کارگیری مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

پژوهش نفت

سال بیست و سوم
شماره ۷۶
صفحه، ۱۶۷-۱۵۴ ۱۳۹۲
تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۴/۲۳
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۱۸

مجید محمدی^۱ و سید علی موسوی دهقانی^{۲*}

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده نفت

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پردیس توسعه صنایع بالادستی

mousavisa@ripi.ir

که تطابق خوبی بین خروجی‌های مدل با داده‌های حاصل از نتایج آزمایشگاهی وجود دارد. در کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، در Xهای بهینه (در ایزوترم خطی مدل اول)، مقادیر R^2 به ترتیب برابر است با ۰/۹۹۱، ۰/۹۹۴، ۰/۹۵ و ۰/۹۹۱ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، مینرال سنگ مخزن، جذب تک لایه و چند لایه، ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

مقدمه

آسفالتین‌ها جزء سنگین‌ترین مولکول‌های نفت خام هستند که در ساختمان آنها مولکول‌های نفتی و آروماتیکی متراکم متعددی وجود دارد. جرم مولکولی آسفالتین‌ها از چند صد تا چند هزار دالتون متغیر است. آسفالتین‌ها حاوی مولکول‌های قطبی هستند و قسمت اعظم اتم‌های ناهمگون (S, O, N) و بخش عمده فلزات موجود در نفت در آنها قرار گرفته است [۱]. از طرف دیگر ترکیبات آسفالتینی به دلیل دارا بودن ساختار حلقوی، در حلال‌های آروماتیکی و حلقوی مانند تولوئن و بنزن به خوبی حل می‌شوند. اما

چکیده

در این مقاله با استفاده از آسفالتین استخراج شده از یک نمونه نفت خام از میادین نفتی جنوبی ایران و چند مینرال سنگ مخزن مختلف، مقدار جذب سطحی آسفالتین بعد از تعیین غلظت تعادلی با استفاده از دستگاه UV/VIS (۳۲۸ nm) محاسبه شده است. جذب آسفالتین بر روی چهار مینرال کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز مورد آنالیز و مقایسه قرار داده شد که از میان مینرال‌ها بیشترین جذب برای کائولن مشاهده شد. از مدل لانگ مویر اصلاح شده برای مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و مدل استفاده شد. پارامترهای مدل لانگ مویر اصلاح شده از چهار مدل خطی با استفاده از روش رگرسیون خطی به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که کائولن، کلسیت و کوارتز از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر پیروی می‌کنند که مؤید این مطلب است که جذب آسفالتین بر روی سطح مینرال آنها به صورت تک لایه صورت می‌گیرد. ولی دولومیت نسبت به سایر مینرال‌ها رفتار متفاوتی از خود نشان داد. دولومیت از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر پیروی نمی‌کند، که ثابت نمی‌کند جذب آسفالتین بر روی سطح مینرال به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. از مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده برای توجیه جذب چند لایه استفاده شد و مشاهده گردید

تک لایه‌ای آسفالتین بر روی سطح فولاد ضد زنگ^۲ را با استفاده از XPS^۳ مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس این مطالعه، منحنی‌ها و پیک‌هایی به دست آمد که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی کربوکسیلیک^۴، پیرولیک^۵، سولفیت^۶ و پیریدینیک^۷ (که تفاوت کمی در انرژی پیوندی آنها وجود دارد) در حضور لایه آسفالتین بر روی سطح جاذب بود

در سال ۲۰۰۸، بالابین و همکارانش [۲۹] جذب سطحی آسفالتین و رزین را بر روی سطح آهن و کوارتز مورد مطالعه قرار دادند. در این آزمایش، آنها با استفاده از دستگاه NIR^۸ و AFM^۹، به مطالعه سینتیکی و ترمودینامیکی جذب پرداختند. آنها دریافتند که جذب بر روی سطح آهن و کوارتز از مدل جذب لانگ مویر پیروی می‌کند و بر اساس آن ثابت جذب لانگ مویر را محاسبه کردند.

محققین دیگری هم، آزمایشات مشابهی را در خصوص جذب سطحی آسفالتین انجام دادند و نتایجی را به دست آوردند. از جمله مارکسیوزکی و اسزیمولا [۳۰ و ۱۲] جذب سطحی آسفالتین را بر روی سطوح چندین مینرال با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد بررسی و آزمایش قرار دادند.

در سال ۲۰۰۴، آستانلاند و همکارانش [۳۲ و ۳۱] جذب سطحی آسفالتین را با استفاده از UV-Vis و NMR^{۱۰} بررسی نمودند و همچنین با استفاده از XPS، گروه‌های عاملی را مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق مدل لانگ مویر اصلاح شده برای توجیه جذب چند لایه آسفالتین بر روی سطوح مینرال به کار گرفته شد. از مدل لانگ مویر اصلاح شده برای تخمین جذب سطحی آسفالتین، کاری نو و بدیع می‌باشد. در این مقاله سعی شده که به جای استفاده از مدل‌های دیگر برای توجیه جذب چند لایه، از یک نوع مدل لانگ مویر (که آن را مدل لانگ مویر اصلاح شده می‌نامیم) استفاده شود.

در حلال‌های شیمیایی نرمال آلکان‌ها مانند نرمال هگزان یا نرمال هپتان حل نمی‌شوند، پس به منظور خارج کردن مواد آسفالتینی از فاز نفت خام، آلکان اضافه می‌کنند [۲ و ۱]. جذب آسفالتین فرآیندی بین فاز سیال و فاز جامد می‌باشد. مولکول‌های حل نشده جایگزین مولکول‌های حلال در سطح مشترک جامد می‌شود. مکانیسم‌های مختلف برای تشکیل لایه سطح، ممکن است به طبیعت متفاوت اجزاء جذب شده، غلظت‌ها آنها، شکل ظاهری سطح جاذب و ترشوندگی‌ها آنها بستگی داشته باشد [۳].

بسیاری از محققین، جذب سطحی روی سطوح مینرال‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند [۴]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که رفتار جذب تک لایه [۵-۱۱] و چند لایه [۸، ۱۲-۲۶] به حلال و منبع آسفالتین استفاده شده در آزمایشگاه بستگی دارد. همچنین تحقیقات نشان می‌دهد که تشکیل جذب چند لایه روی سطح مینرال، بستگی به نوع آسفالتین و زمان تماس آنها با سطح مینرال دارد [۲۶ و ۲۱].

در سال ۲۰۰۲، اِکلم و همکارانش [۲۷]، مقدار جذب آسفالتین و رزین را در محلول تولوئن، محلول هپتان نرمال و مخلوطی از تولوئن-هپتان نرمال (۵۰:۵۰) بر روی سطح طلا با استفاده از دستگاه QCM^۱ مورد بررسی و آزمایش قرار دادند. آنها مشاهده کردند که جذب آسفالتین بیشتر از جذب رزین بر روی سطح طلا می‌باشد. به طوری که هر چه میزان تولوئن بیشتر باشد، جذب رزین بر روی سطح طلا کاهش می‌یابد. همچنین ایشان تغییر فرکانس و پراکندگی را بر حسب تابعی از زمان برای جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح آب دوست طلا برای سه محلول اشاره شده در بالا، مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار دادند.

در سال ۲۰۰۵، البُدورج و همکارانش [۱۶] جذب سطحی آسفالتین را روی پودرهایی از فولاد ضد زنگ، آهن و آلومینیوم با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد آزمایش قرار دادند. آنها اثرات رزین‌ها، دما و نسبت نرمال هپتان به تولوئن را بررسی نمودند. در همه موارد جذب لانگ مویر مشاهده شد.

در سال ۲۰۰۷، عبدالله و تیلور [۲۸] خصوصیات جذب

1. Quartz Crystal Microbalance
2. Stainless Steel
3. X-ray Photoelectron Spectroscopy
4. Carboxylic
5. Pyrrolic
6. Sulfite
7. Pyridininc
8. Near-Infrared Raman
9. Atomic Force Microscopy
10. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

کردن بالن و هپتان موجود در آن و سپس سرد کردن بخارات حاصل، عمل شستشوی آسفالتین ناخالص با هپتان گرم ادامه می‌یابد.

این عمل حدود دو ساعت به طول می‌انجامد. طی این زمان مواد واکسی قابل حل در هپتان طی عمل رفلاکس از رسوب مورد نظر خارج می‌شود. پس از شستشو با هپتان گرم، این بار در بالن مقدراری کلروفورم ریخته و همان سیستم قبلی نصب می‌گردد. دو مرتبه عمل رفلاکس با کلروفورم به مدت دو ساعت ادامه می‌یابد. طی این عمل آسفالتین خالص استخراج می‌شود. مشخصات SARA و سایر خصوصیات نفت خام در جدول ۱ ارائه شده است.

قبل از انجام آزمایش‌های جذب بر روی سطح مینرال، جاذب‌ها به مدت دو روز در داخل ظرفی محتوی آب قرار داده می‌شوند تا جاذب‌ها کاملاً اشباع شوند. سپس جاذب‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵۳ K خشک شده و در نهایت در یک هاون چینی خرد می‌شوند. خواص جاذب‌هایی که برای مطالعه جذب سطحی آسفالتین استفاده گردیده در جدول ۲ آورده شده است.

روش کار

آزمایشات جذب استاتیکی با نسبت جرمی ثابت مینرال به محلول آسفالتین انجام شد، به طوری که برای کانی‌هایی با مساحت سطح ویژه بالا مانند کائولن، کلسیت و دولومیت، نسبت مینرال به محلول ۱/۱۰۰ و برای مینرال‌هایی با مساحت سطح ویژه پایین مانند کوارتز، نسبت ۱/۱۰ انتخاب شد [۱۲]. در ادامه نمونه‌های اولیه محلول آسفالتین در محدوده ۶-۰/۱ mg/ml توسط حلال تولوئن آماده شدند و سرانجام بعد از ۲۴ ساعت و رسیدن به حالت تعادل در دمای اتاق (۲۹۳ K) غلظت‌های تعادلی اندازه‌گیری گردید. در واقع تغییرات مقدار جذب شده تابعی از زمان خواهد بود. در طول زمان تماس دائماً نمونه‌ها تکان داده می‌شود تا توزیع یکنواختی در کل محلول صورت گیرد.

در مدل جدید برای توجیه جذب چند لایه، غلظت مدل را به توان X در نظر می‌گیریم که تفاضل بین توان غلظت مربوط به محلول جذب شده و دفع شده می‌باشد. با این کار می‌توان ادعا کرد که مدل جدیدی برای توجیه جذب چند لایه به دست آمده است.

در این مقاله، برای پیدا کردن بهترین مدل برای داده‌های آزمایشگاهی، مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. این مدل به عنوان ترکیبی از مدل تک لایه و چند لایه، مورد بررسی قرار گرفت و با مدل عمومی جذب لانگ مویر مقایسه شد. مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده به چهار مدل ایزوترم خطی ساده گرید و با استفاده از روش رگرسیون خطی، ثابت مدل تخمین زده شد.

مواد اولیه و روش کار

مواد اولیه

در این مطالعه نمونه آسفالتین از یک نمونه نفت خام از میدین نفتی جنوب ایران با استفاده از روش IP 143 استخراج شد. به طور خلاصه، مقدار کمی از نفت را وزن کرده و در مقداری حلال تولوئن (Merck) حل می‌کنیم تا رقیق شود. محلول به دست آمده، به یک بالن منتقل می‌شود. برای رسوب دادن آسفالتین از نرمال هپتان (Merck) استفاده شد و نسبت حجمی نرمال هپتان به نفت خام برابر با ۴۰ در نظر گرفته شد. با نصب یک مبرد به بالن به مدت دو ساعت عمل رفلاکس انجام گردید. با این عمل آسفالتین موجود در نفت از محلول جدا می‌شود. رسوب آسفالتین موجود در ته ظرف، به کمک کاغذ صافی ۰/۲۲ μm و قیف معمولی در یک بالن دیگر صاف می‌گردد. آسفالتین ناخالص بر روی کاغذ صافی باقی می‌ماند. سپس ناخالصی به دست آمده را در یک استخراج کننده قرار می‌دهیم. سپس در یک بالن مقداری هپتان نرمال ریخته و سیستم استخراج کننده و مبرد بر روی آن نصب می‌شود. با گرم

جدول ۱- خصوصیات نفت خام به همراه آنالیز SARA

نمونه نفت خام	اشباع (%wt)	آروماتیک (%wt)	رزین (%wt)	آسفالتین (%wt)	چگالی g/cc, (SG)	اسیدیته کل mg (KOH)/g	ویسکوزیته (cP @ 80°F)
میدین نفتی جنوب ایران	۲۹/۱	۵۱/۲	۹/۹	۹/۶	۰/۹۱۴۶	۰/۱	۱۰۵/۹۹

جدول ۲- خواص جاذبها

جاذب	نسبت اجزای سازنده (% w/w) ^۱	دانشیته ذره (g/cm ³) ^۲	متوسط اندازه ذره -الف (μm) ^۳
کائولن ^۳	SiO ₂ : ۵۱/۳۵, Fe ₂ O ₃ : ۰/۴, Al ₂ O ₃ : ۴۷/۳, K ₂ O: ۰/۶, Na ₂ O: ۰/۰۸۱, MgO: ۰/۱۲, CaO: ۰/۱۵	۲/۸۹	۵
کلسیت ^۴	SiO ₂ : ۱/۷, Fe ₂ O ₃ : ۰/۴, Al ₂ O ₃ : ۰/۰۵, K ₂ O: ۰/۶, CaCO ₃ : ۹۷/۶	۲/۶۷	۳-۴
دولومیت ^۵	Fe ₂ O ₃ : ۰/۰۷, Al ₂ O ₃ : ۰/۰۳۵, MgO: ۲۲/۳, CaO: ۳۳/۴, CO ₂ : ۴۴/۱۹	۲/۹۳	۲-۴/۵
کوارتز ^۶	SiO ₂ : ۹۷/۹, Fe ₂ O ₃ : ۰/۳, Al ₂ O ₃ : ۰/۹۸, K ₂ O: ۰/۳۷, Na ₂ O: ۰/۱۷, MgO: ۰/۱۱, CaO: ۰/۰۷۴	۲/۶۵	۴

الف- این دو نمونه از فروافتادگی های دزفول در منطقه جنوبی کشور ایران تهیه شده است.

ب- نسبت درصد وزنی

ج- توسط دستگاه BET اندازه گیری شده است.

[A] نشان دهنده غلظت A و دو ترم [S] و [AS] آنالوگ های^۱ دوبعدی غلظت می باشند. حال برای به دست آوردن مدل کامل معادله لانگ مویر خواهیم داشت:

θ = پوششی از سطح که توسط مولکول های محلول، جذب شده است.

$(1-\theta)$ = محل هایی از سطح که جذب در آن صورت نگرفته است.

با داشتن این تعاریف می توان نسبت [AS]/[S] را به دست آورد:

[AS] نشان دهنده تشکیل پیوند بین محلول و سطح است پس همان تعریف θ می باشد و [S] نشان دهنده سطحی است که جذب در آن صورت نگرفته است، به عبارت دیگر محل هایی از سطح که جذب در آن صورت نگرفته است که همان تعریف $(1-\theta)$ می باشد.

$$\frac{[AS]}{[S]} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (۴)$$

حال غلظت [A] به صورت C بیان می شود:

$$K = \frac{\theta}{C(1-\theta)} \quad (۵)$$

و سپس خواهیم داشت:

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (۶)$$

غلظت ها به وسیله دستگاه UV spectroscopy^۷ و با توجه به مقدار جذب تعیین شده در $\lambda = ۳۲۸ \text{ nm}$ تعیین شده اند. دامنه طول موج دستگاه بین ۱۹۰ تا ۹۰۰ μm است. البته بستگی به مدلی که مورد استفاده قرار می گیرد، دامنه طول موج متفاوت می باشد. خطای اندازه گیری برای این دستگاه مورد استفاده، در حدود $\pm ۰/۰۰۵ \text{ Abs}$ می باشد. مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطوح مینرال از رابطه ۱ محاسبه می شود:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (۱)$$

C و C_0 به ترتیب غلظت های اولیه و تعادلی محلول آسفالتین (mg/ml)، V حجم محلول (ml) و m جرم جاذب (g) می باشد.

ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب سطحی آسفالتین روی سطوح مینرال به صورت ریاضی در مدل های ایزوترم لانگ مویر و ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده بیان شده اند.

جذب ایزوترم لانگ مویر

واکنش شیمیایی برای جذب تک لایه می تواند به صورت زیر نشان داده شود:



AS پیوند مولکولی محلول روی سطح جاذب S می باشد. ثابت تعادل K برای این واکنش به صورت زیر داده می شود:

$$K = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (۳)$$

1. Particle Density
2. Particle Size
3. Kaolin
4. Calcite
5. Dolomite
6. Quartz
7. UV 2401 PC, Shimadzu
8. Analog

مربوط به آن مدل را به دست آورد. به همین منظور در این مطالعه، برای پیدا کردن بهترین مدل برای داده‌های آزمایشگاهی، مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده را می‌توان به چهار روش مختلف خطی کرد (جدول شماره ۳ را مشاهده کنید) [۳۴-۳۸]. سپس با یک رگرسیون خطی و با استفاده از روش حداقل مربعات، نتایجی به دست می‌آید که با استفاده از آنها می‌توان پارامترهای مختلف را تخمین زد [۳۹ و ۴۰]. همان‌گونه که جدول ۳ مشاهده می‌شود، مدل لانگ مویر اصلاح شده که یک معادله غیر خطی است به چهار مدل معادله خطی تبدیل شده است. هدف از تبدیل معادله غیر خطی به خطی $(y=ax+b)$ ، استفاده از روش حداقل مربعات برای تعیین ثوابت لانگ مویر می‌باشد. در این روش پس از به دست آوردن معادله خطی، با رسم نمودار y بر حسب x ، ثوابت معادله خطی $(a$ و $b)$ مشخص خواهد شد که روش محاسبه این ثوابت بسته به نوع مدل خطی لانگ مویر، متفاوت می‌باشد. به طور مثال ثوابت a و b در روش خطی سازی مدل اول به ترتیب $1/q_{max}$ و $1/Kq_{max}$ می‌باشد، که با یک جای‌گذاری مناسب می‌توان ثوابت مدل را $(K$ و $q_{max})$ به دست آورد.

بحث و نتایج

همه محاسبات و برنامه رگرسیون با استفاده از نرم‌افزار MATLAB V7 و ماکروسافت اکسل انجام شد.

حال اگر q را به عنوان مقدار جذب شده و q_{max} را ماکزیمم جذب بر روی سطح تعریف کنیم، خواهیم داشت:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} \quad (7)$$

بنابراین:

$$q = \frac{q_{max} KC}{1 + KC} \quad (8)$$

جذب ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

در این مطالعه از مدل لانگ مویر اصلاح شده برای توجیه جذب چند لایه آسفالتین بر روی سطوح مینرال سنگ مخزن استفاده گردید.

مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده معادله q می‌باشد:

$$q = \frac{q_{max} KC^x}{1 + KC^x} \quad (9)$$

در مورد X می‌توان گفت که m و n به ترتیب توان غلظت محلول جذب شده و دفع شده می‌باشد که X به صورت $X = m - n$ تعریف می‌شود [۳۳].

مدل سازی

رگرسیون

آنالیز رگرسیون خطی با استفاده از روش حداقل مربعات^۱ اجرا می‌شود. رگرسیون می‌تواند آنالیز نماید که چگونه یک متغیر وابسته توسط یک یا چند متغیر مستقل تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در بیشتر موارد، رگرسیون خطی برای تعیین بهترین نوع مدل مورد استفاده قرار می‌گیرد و با استفاده از روش حداقل مربعات، می‌توان پارامترهای

جدول ۳- معادله ایزوترم خطی و غیرخطی برای مدل ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده*

ایزوترم	معادله غیرخطی	معادله خطی	ترسیم
مدل اول خطی	$q = \frac{q_{max} KC^x}{1 + KC^x}$	$\frac{C^x}{q} = \frac{C^x}{q_{max}} + \frac{1}{Kq_{max}}$	$\frac{C^x}{q}$ vs. C^x
مدل دوم خطی		$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{Kq_{max}}\right) \frac{1}{C^x} + \left(\frac{1}{q_{max}}\right)$	$\frac{1}{q}$ vs. $\frac{1}{C^x}$
مدل سوم خطی		$q = q_{max} - \left(\frac{1}{K}\right) \left(\frac{q}{C^x}\right)$	q vs. $\frac{q}{C^x}$
مدل چهارم خطی		$\frac{q}{C^x} = Kq_{max} - Kq$	$\frac{q}{C^x}$ vs. q

*این جدول، در مواقعی که $X=1$ می‌باشد، به طور مشابه برای معادلات عمومی ایزوترم لانگ مویر مورد استفاده قرار می‌گیرد

دیگر مینرال سیلیکاتی (کوارتز) فاصله قابل توجهی دارد. همچنین در جدول ۴ مشاهده شد که مینرال‌های مختلف با توجه به مدل خطی شدن آنها دارای مقادیری متفاوت می‌باشند، برای مثال ماکزیمم مقدار جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح کلسیت برای لانگ مویر اصلاح شده خطی ($X=1$) مدل اول برابر با $134/197 \text{ mg/g}$ و برای روش خطی سازی مدل دوم، سوم و چهارم به ترتیب برابر $100/91 \text{ mg/g}$ ، $118/5 \text{ mg/g}$ و $142/857 \text{ mg/g}$ می‌باشد.

شکل ۱ نمودار R^2 برحسب X سطوح مختلف مینرال برای بهترین مدل ایزوترم خطی (مدل اول) را نشان می‌دهد. بهترین مدل ایزوترم خطی برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، در بالاترین مقدار R^2 نشان داده شده است. R^2 در مواقعی که X برابر با ۱، ۱/۲ و ۱ می‌باشد، ماکزیمم مقدار را دارا می‌باشد.

$X=1$ نشان می‌دهد که جذب ایزوترم از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی می‌کند که در بین مینرال‌های سنگ مخزن، کائولن، کلسیت و کوارتز از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی می‌کند، به عبارتی جذب بر روی سطوح آنها به صورت جذب تک لایه اتفاق می‌افتد.

برای دولومیت ماکزیمم مقدار R^2 در $X=1/2$ به دست می‌آید، که مؤید این مطلب است که دولومیت انحراف زیادی با مدل عمومی لانگ مویر دارد. و بنابراین، جذب سطحی آسفالتین بر روی سطح دولومیت به صورت جذب چند لایه اتفاق می‌افتد.

در شکل‌های ۲ تا ۵ نمودارهای q بر حسب C داده‌های حاصل از مدل در مقدار بهینه X با داده‌های حاصل از نتایج آزمایشگاهی برای چهار مینرال کائولن، کلسیت، کوارتز و دولومیت رسم شده است. در شکل ۲ مشاهده می‌شود که تطابق خوبی بین داده‌های مدل و آزمایشگاهی برای مینرال کائولن در مقدار بهینه $X=1$ وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه $X=1$ و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار R^2 ($0/991$) به دست می‌آید.

با توجه به گفته لگاتس و همکارانش [۴۱]، یکی از کامل‌ترین راه‌ها برای ارزیابی مدل، ترکیبی از اندازه‌گیری خطای نسبی (R^2) و خطای مطلق (RMSE) می‌باشد. در این تحقیق، R^2 و RMSE برای ارزیابی عملکرد مدل مورد استفاده قرار گرفت.

R^2 و RMSE به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (10)$$

$$MSE = \frac{SSE}{n} \quad (11)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp},i} - q_{\text{model},i})^2 \quad (12)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (13)$$

$$SST = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp},i} - \bar{q}_{\text{exp}})^2 \quad (14)$$

که SSE، MSE و SST به ترتیب مجموع مربعات خطا، متوسط مربعات خطا و مجموع کل مربعات می‌باشد.

$q_{\text{exp},i}$ و $q_{\text{model},i}$ به ترتیب تعداد داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال توسط مدل و نتایج آزمایشگاهی می‌باشد.

ضرایب مدل لانگ مویر اصلاح شده برای چهار معادله خطی اصلاح شده با رسم نمودار C^X/q برحسب C^X معادله خطی شده مدل اول، $1/q$ بر حسب $1/C^X$ (معادله خطی شده مدل دوم)، q بر حسب q/C^X (معادله خطی شده مدل سوم)، q/C^X برحسب q (معادله خطی شده مدل چهارم) و با توجه به روش حداقل مربعات، تعیین گردید. پارامترها برای سه X دلخواه محاسبه شده که نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، در همه مینرال‌های کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، با توجه به مقایسه چهار معادله خطی لانگ مویر اصلاح شده، می‌توان این را استنباط کرد که ایزوترم خطی مدل اول بالاترین مقدار R^2 را نسبت به سه معادله خطی دیگر (مدل دوم، سوم و چهارم) دارا می‌باشد.

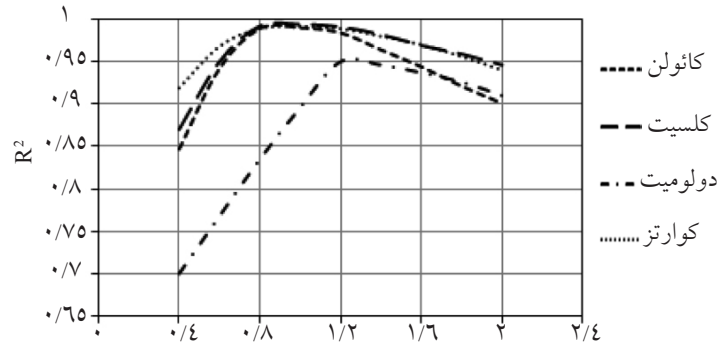
با توجه به ایزوترم خطی مدل اول که بالاترین مقدار R^2 را داراست، ماکزیمم مقدار جذب آسفالتین (q_{max}) مربوط به کائولن می‌باشد. البته ماکزیمم مقدار جذب آسفالتین روی کائولن (که یک مینرال رسی می‌باشد) نسبت به دو مینرال کربناته (کلسیت و دولومیت) فاصله زیادی ندارد ولی با

جدول ۴- روش رگرسیون خطی برای معادلات ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده

X	ایزوترم لانگ مویر اصلاح شده	معادله (y)	R ²	RMSE	q _{max} (mg/g)	K (ml/mg)
کائولن						
۰/۸	مدل اول	$۰/۰۰۴ x + ۰/۰۱۱$	۰/۹۸۹	۱/۵۹۵	۲۵۰	۰/۳۶۳۶
	مدل دوم	$۰/۰۰۹۴ x + ۰/۰۰۵$	۰/۹۸۸	۱/۵۷۵	۱۹۷/۶۳	۰/۵۳۵۴
	مدل سوم	$-۱/۹۵ x + ۱۹۸/۹$	۰/۹۸۶	۱/۶۲۱	۱۹۸/۹	۰/۵۱۲۸
	مدل چهارم	$-۰/۴۱ x + ۹۲/۲۴$	۰/۹۸۷	۱/۶۱۴	۲۲۴/۹۷	۰/۴۱
۱	مدل اول	$۰/۰۰۶ x + ۰/۰۰۷$	۰/۹۹۱	۱/۵۴۱	۱۶۶/۶۶۷	۰/۸۵۷۱
	مدل دوم	$۰/۰۰۷۷ x + ۰/۰۰۶۱$	۰/۹۸۹	۱/۵۸۵	۱۶۴/۶۷۳	۰/۷۸۶
	مدل سوم	$-۰/۹۹۷ x + ۱۵۰/۹۵$	۰/۹۸۸	۱/۶۲۶	۱۵۰/۹۵	۱/۰۰۳
	مدل چهارم	$-۱/۲۸۷ x + ۱۸۷$	۰/۹۸۸۴	۱/۵۹۴	۱۴۵/۲۹	۱/۲۸۷
۱/۲	مدل اول	$۰/۰۰۶ x + ۰/۰۰۷۸$	۰/۹۸۴	۱/۶۵۰	۱۶۶/۶۶۷	۰/۷۶۷
	مدل دوم	$۰/۰۰۶۸ x + ۰/۰۰۷$	۰/۹۸۳	۱/۷۱۲	۱۴۲/۴۳	۱/۰۲۳
	مدل سوم	$-۰/۳۴۲ x + ۱۰۹/۸$	۰/۹۶۳	۱/۹۳۲	۱۰۹/۸	۲/۹۲۴
	مدل چهارم	$-۱/۹۵۲ x + ۲۴۸/۵$	۰/۹۸۲	۱/۷۴۸	۱۲۷/۳	۱/۹۵۲
کلسیت						
۰/۸	مدل اول	$۰/۰۰۴۱۸ x + ۰/۰۲۲$	۰/۹۹۲	۱/۵۲۶	۲۳۹/۲۳	۰/۱۹۰۵
	مدل دوم	$۰/۰۱۶۴ x + ۰/۰۰۳۹$	۰/۹۶۴	۱/۶۸۷	۲۵۴/۴۵	۰/۲۳۹۶
	مدل سوم	$-۲/۵۷۲ x + ۱۵۲/۱$	۰/۹۸۸	۱/۶۴۴	۱۵۲/۱	۰/۳۸۸
	مدل چهارم	$-۰/۱۸۱ x + ۴۹/۳۵$	۰/۹۹	۱/۵۳۳	۲۷۲/۶۵	۰/۱۸۱
۱	مدل اول	$۰/۰۰۷۴ x + ۰/۰۱۴۹$	۰/۹۹۴	۱/۴۳۸	۱۳۴/۱۹۷	۰/۵۰۱۰
	مدل دوم	$۰/۰۱۰۸ x + ۰/۰۰۹۹$	۰/۹۸	۱/۶۴۸	۱۰۰/۹۱	۰/۹۱۶۷
	مدل سوم	$-۱/۵۷۲ x + ۱۱۸/۵$	۰/۹۹	۱/۵۷۵	۱۱۸/۵	۰/۶۳۶۱
	مدل چهارم	$-۰/۴۶۶۷ x + ۶۶/۶۶$	۰/۹۹۳	۱/۴۹۱	۱۴۲/۸۵۷	۰/۴۶۶۷
۱/۲	مدل اول	$۰/۰۰۸ x + ۰/۰۱۴۴$	۰/۹۹۱	۱/۵۴۶	۱۲۵	۰/۵۵۶
	مدل دوم	$۰/۰۰۶۲ x + ۰/۰۱۰۵$	۰/۹۷	۱/۶۲۳	۹۵/۵۱	۱/۶۸۶
	مدل سوم	$-۰/۷۸۴ x + ۹۱/۹۴$	۰/۹۷۸	۱/۶۶۸	۹۱/۹۴	۱/۲۷۵
	مدل چهارم	$-۰/۹۸۷ x + ۱۰۱/۴$	۰/۹۸۶	۱/۶۸۴	۱۰۲/۷۳	۰/۹۸۷
دولومیت						
۰/۸	مدل اول	$۰/۰۰۶۳۴ x + ۰/۰۲۰۴$	۰/۸۳۵	۳/۲۹۱	۱۵۷/۹۷۷	۰/۳۱۰۳
	مدل دوم	$۰/۰۰۹۴ x + ۰/۰۰۵$	۰/۸۳۳	۳/۳۱۲	۱۳۸/۵۰۴	۰/۴۱۱۱
	مدل سوم	$-۱/۷۰۲ x + ۱۰۱/۶۴$	۰/۸۳۱	۳/۳۷۳	۱۰۱/۶۴۰	۰/۵۸۷۴
	مدل چهارم	$-۰/۷۱۰۷ x + ۷۲/۶۴$	۰/۸۳	۳/۳۹۴	۱۰۲/۲۱۱	۰/۷۱۰۷

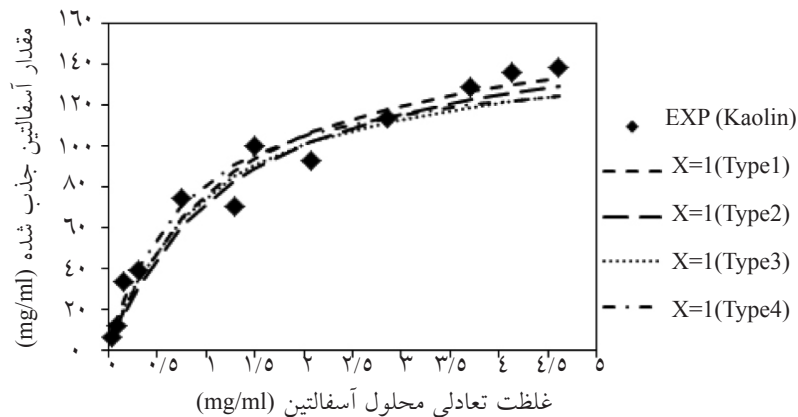
ادامه جدول ۴

۱	مدل اول	$0.0367 + 0.0077X$	۰/۸۹۶	۳/۲۹۶	۱۲۸/۷۰۱	۰/۲۱۱۷
	مدل دوم	$0.0077 + 0.0192X$	۰/۸۹۵	۳/۳۱۵	۱۲۹/۰۱۵	۰/۴۰۳۵
	مدل سوم	$1.03/831 + 1X/582-$	۰/۸۹۱	۳/۳۳۵	۱۰۳/۸۳۱	۰/۶۳۱۹
	مدل چهارم	$44/295 + 0.0238X-$	۰/۸۸۱	۳/۳۷۴	۱۸۶/۱۱۳	۰/۲۳۸
۱/۲	مدل اول	$0.0386 + 0.00623X$	۰/۹۵	۱/۵۶۶	۱۶۰/۴۶۲	۰/۱۶۱۴
	مدل دوم	$0.00667 + 0.0336X$	۰/۹۴۹	۱/۵۹۰	۱۴۹/۸۱۳	۰/۱۹۸۶
	مدل سوم	$141/21 + 5X/454-$	۰/۹۴۷	۱/۶۱۶	۱۴۱/۲۱	۰/۱۸۳۳
	مدل چهارم	$25/35 + 0.019X-$	۰/۹۴۵	۱/۶۵۹	۱۳۳/۴۲۱	۰/۱۹۰
کوآرتز						
۰/۸	مدل اول	$0.055 + 0.027X$	۰/۹۸۹	۱/۴۰۷	۳۷/۰۳۷	۰/۴۹۱
	مدل دوم	$0.044 + 0.0434X$	۰/۹۶۴	۱/۸۹۲	۲۲/۷۲۷	۱/۰۱۴
	مدل سوم	$23/96 + 0.0951X-$	۰/۹۷۷	۱/۷۵۱	۲۳/۹۶	۱/۰۵۱۵
	مدل چهارم	$19/95 + 0.0501X-$	۰/۹۸۸	۱/۵۰۵	۳۸/۱۱۴	۰/۵۰۱
۱	مدل اول	$0.03807 + 0.0038X$	۰/۹۹۱	۱/۲۷۶	۲۶/۳۱۵	۰/۹۹۸۱
	مدل دوم	$0.0512 + 0.0247X$	۰/۹۷۳	۱/۸۳۲	۱۹/۵۳۱	۲/۰۶۷
	مدل سوم	$20/68 + 0.0462X-$	۰/۹۷۹	۱/۷۸۱	۲۰/۶۸	۲/۱۶۴
	مدل چهارم	$31/745 + 1X/356-$	۰/۹۸۹	۱/۲۸۵	۲۳/۴۱۱	۱/۳۵۶
۱/۲	مدل اول	$0.027 + 0.043X$	۰/۹۸۹	۱/۴۳۰	۲۳/۲۵۶	۱/۵۹۲۶
	مدل دوم	$0.0545 + 0.023X$	۰/۹۷	۱/۸۸۱	۱۸۳/۴۸	۲/۳۳۹
	مدل سوم	$20 + 0.0619X-$	۰/۹۷۷	۱/۷۵۴	۲۰	۱/۶۱۵۵
	مدل چهارم	$46/6 + 2X/384-$	۰/۹۸۱	۱/۵۵۴	۱۹/۵۴۸	۲/۳۸۴

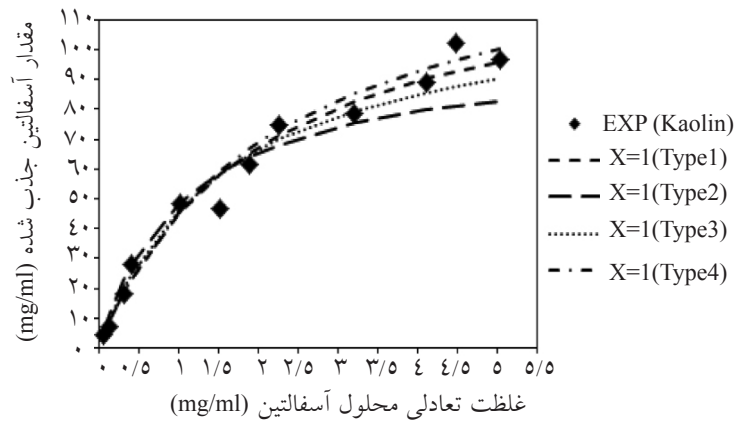


ضریب وابستگی (X)

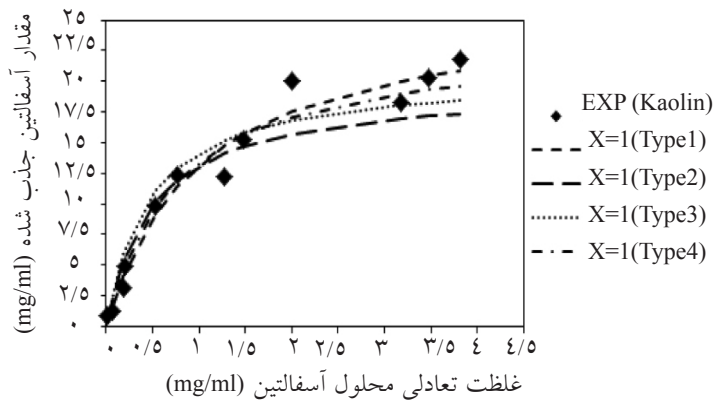
شکل ۱- R² برحسب X برای سطوح مختلف مینرال در مقدار بهینه



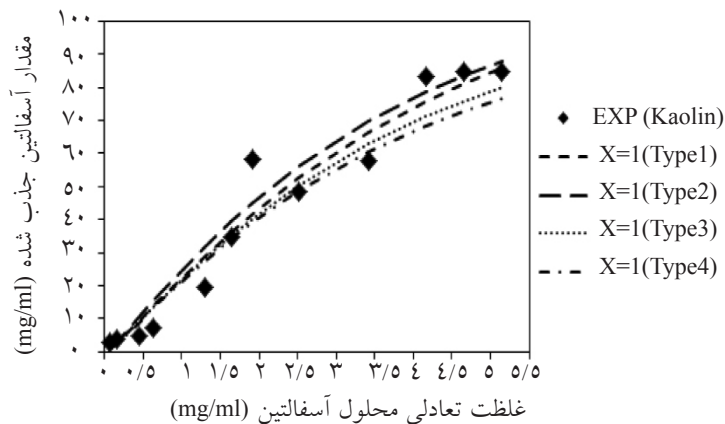
شکل ۲- مدل ایزوترم خطی لانگ مویر اصلاح شده برای کائولن در مقدار بهینه آن (X= ۱)



شکل ۳- مدل ایزوترم خطی لانگ مویر اصلاح شده برای کلسیت در مقدار بهینه آن ($X=1$)



شکل ۴- مدل ایزوترم خطی لانگ مویر اصلاح شده برای کوآرتز در مقدار بهینه آن ($X=1$)



شکل ۵- مدل ایزوترم خطی لانگ مویر اصلاح شده برای دولومیت در مقدار بهینه آن ($X=1/2$)

همان گونه که در شکل ۴ نیز مشاهده می شود، تطابق خوبی بین پیش بینی های مدل و داده های آزمایشگاهی برای مینرال کوآرتز در مقدار بهینه $X=1$ وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه $X=1$ و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار $R^2=0/991$ به دست می آید.

در شکل ۳ مشاهده می شود که تطابق خوبی بین نتایج مدل و داده های آزمایشگاهی برای مینرال کلسیت در مقدار بهینه $X=1$ وجود دارد که نشان دهنده پیروی از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر است. در مقدار بهینه $X=1$ و در مدل خطی نوع اول بالاترین مقدار جذب و بالاترین مقدار $R^2=0/994$ به دست می آید.

این گفته بدین معنی است که برای به دست آوردن مقدار مشابهی از پوشش سطحی (مقدار جذب)، سیستم با $X < 1$ به مقدار کمتری از جزء حل شونده نیاز دارد، در حالی که سیستم با $X > 1$ به مقدار بیشتری از جزء حل شونده نیازمند است. در برخی مواقع X می تواند منفی هم باشد، یعنی رابطه $m < n$ برقرار باشد که بیانگر تأثیر قوی تر غلظت جزء حل شونده در مرحله دفع نسبت به مرحله جذب می باشد [۳۳].

در شکل ۶ و ۷ نمودار پراکندگی در مقدار بهینه X برای مینرال های مختلف نشان داده شده است.

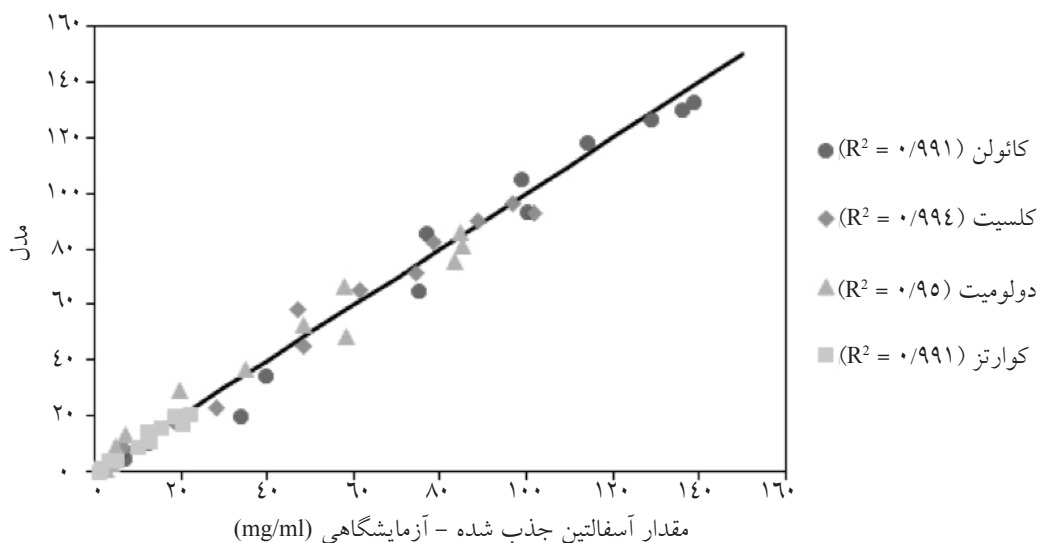
برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، به ازای X های بهینه (در ایزوترم خطی مدل اول)، مقادیر R^2 به ترتیب برابر با ۰/۹۹۱، ۰/۹۹۴، ۰/۹۵ و ۰/۹۹۱ می باشد. همان گونه که شکل ۶ به وضوح مشاهده می شود، هرچه مقدار R^2 بیشتر باشد، میزان پراکندگی کمتر است.

در شکل ۷، مقدار R^2 برای $X=1$ و $X=1/2$ به ترتیب برابر با ۰/۸۹۶ و ۰/۹۵ می باشد، با توجه به مقادیر R^2 و پراکندگی نشان داده شده در شکل، انحرافی بین داده های مدل و آزمایشگاهی برای دولومیت در $X=1$ وجود دارد، که بیانگر انحراف از مدل عمومی لانگ مویر و به عبارتی پیروی نکردن از این مدل می باشد.

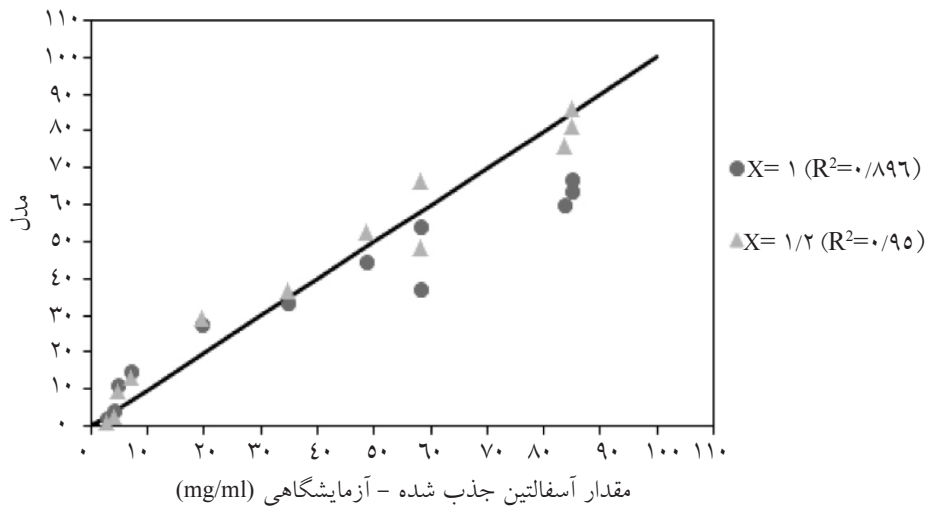
همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، برای دولومیت تطابق خوبی بین داده های مدل و آزمایشگاهی در مقدار بهینه $X = 1/2$ وجود دارد. بنابراین، می توان گفت که دولومیت از مدل عمومی ایزوترم لانگ مویر پیروی نمی کند. به عبارت دیگر جذب بر روی سطوح به صورت چند لایه اتفاق می افتد. در مقدار بهینه $X = 1/2$ و در مدل خطی نوع اول، بالاترین مقدار جذب و بیشترین مقدار $R^2 = 0/95$ به دست می آید. برای دولومیت رفتار متفاوتی نسبت به سایر مینرال ها دیده می شود. به گونه ای که در غلظت های پایین است آسفالتین، مقدار جذب پایین ولی این مقدار در غلظت های میانی افزایش پیدا می کند.

با توجه به شکل های ۲ تا ۵ می توان گفت که در مقدار بهینه $X = 1$ جذب به صورت تک لایه اتفاق می افتد که این نوع جذب در مینرال های سنگ مخزن کائولن، کلسیت و کوارتز مشاهده گردید. همچنین در مقدار بهینه $X = 1/2$ جذب به صورت چند لایه روی می دهد که این نوع جذب تنها در مینرال سنگ مخزن دولومیت مشاهده شد.

نکته ای که می توان به آن اشاره کرد این است که، در مواقعی که $X = 0$ ، می باشد، سطح به شدت ناهمگن بوده و در $X = 1$ سطح همگن می باشد. برای مقادیر X کوچک تر از یک، وابستگی جذب به غلظت کمتر است و اگر X بزرگ تر از یک باشد، وابستگی جذب به غلظت بیشتر خواهد بود.



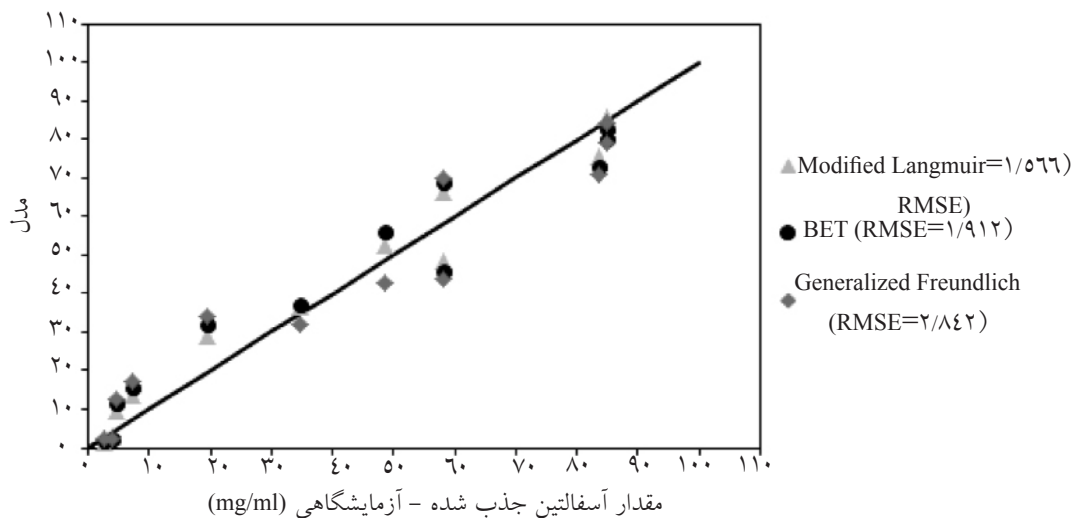
شکل ۶- نمودار پراکندگی برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز در مقدار بهینه X



شکل ۷- نمودار پراکندگی دولومیت در مقادیر $X=1$ و $X=1/2$

لانگ مویر اصلاح شده می‌نامیم) استفاده شود. در مدل جدید برای توجیه جذب چند لایه، غلظت مدل را به توان X در نظر می‌گیریم که تفاضل بین توان غلظت مربوط به محلول جذب شده و دفع شده می‌باشد. با این کار می‌توان ادعا کرد که مدل جدیدی برای توجیه جذب چند لایه به دست آمده است. ارزیابی عملکرد مدل‌های Generalized Freundlich و BET در جذب سطحی آسفالتین و مقایسه این دو مدل با مدل لانگ مویر اصلاح شده برای سنگ دولومیت در شکل ۸ رسم است.

برای توجیه جذب چند لایه می‌توان از مدل‌های Generalized Freundlich و BET استفاده کرد ولی مروری بر مقالات متعدد نشان می‌دهد که جذب سطحی آسفالتین بر روی بسیاری از مینرال‌های سنگ مخزن از مدل لانگ مویر (مانند کائولن، کلسیت و کوارتز در این مقاله) پیروی می‌کند. ولی جذب سطحی آسفالتین روی تعدادی از سنگ مخزن‌ها (مانند دولومیت در این مقاله) از این مدل پیروی نمی‌کند. بنابراین همان‌گونه که گفته شد در این مقاله سعی شده که به جای استفاده از مدل‌های دیگر برای توجیه جذب چند لایه، از نوعی از مدل لانگ مویر (که آن را مدل



شکل ۸- نمودار پراکندگی دولومیت برای مدل لانگ مویر اصلاح شده

نتیجه گیری

مطابقت با داده‌های تجربی دارد.

علائم و نشانه‌ها

- C : غلظت تعادلی محلول آسفالتین (mg/ml)
 K : ثابت لانگ مویر (ml/mg)
 MSE : متوسط مربعات خطا
 SSE : مجموع مربعات خطا
 SST : مجموع کل مربعات
 X : ضریب وابسته غلظت
 n : تعداد نقاط آزمایشگاهی
 q : مقدار آسفالتین جذب شده (mg/g)
 $q_{model,i}$: مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال توسط مدل (mg/g)
 $q_{exp,i}$: مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال توسط نتایج آزمایشگاهی (mg/g)
 q_{max} : ماکزیمم مقدار آسفالتین جذب شده (mg/g)
 θ : مقدار آسفالتین جذب شده بر مقدار ماکزیمم جذب شده (بدون بعد)

مدل ایزوترم لانگ مویر با یک ضریب وابسته به غلظت X بهبود و اصلاح گردید. مطابق نتایج به دست آمده تغییرات X بین ۰/۴ تا ۲ می‌باشد. ایزوترم خطی مدل اول بالاترین مقدار R^2 را نسبت به سه معادله خطی دیگر (مدل دوم، سوم و چهارم) دارا می‌باشد. بهترین مدل ایزوترم خطی برای کائولن، کلسیت، دولومیت و کوارتز، در X به ترتیب برابر با ۱، ۱/۲ و ۱ اتفاق می‌افتد و در این شرایط بالاترین مقدار جذب آسفالتین به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد که کائولن، کلسیت و کوارتز از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی می‌کنند، در حالی که دولومیت از مدل ایزوترم لانگ مویر پیروی نمی‌کند. به عبارتی جذب چند لایه بر روی سطح مینرال اتفاق می‌افتد. به علاوه در مواقعی که $X > 1$ می‌باشد، وابستگی جذب به غلظت بیشتر خواهد بود. این وابستگی زیاد، نشان از جذب چند لایه بر روی سطح می‌باشد. همچنین مقایسه بین دو مدل Generalized Freundlich و BET با مدل لانگ مویر اصلاح شده برای سنگ دولومیت نشان داد که مدل جدید توانایی بیشتری در

مراجع

- [1]. Bunker J. W. and Li N. C., *Chemistry of Asphaltenes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1981.
- [2]. Speight J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Dekker, New York, 1999.
- [3]. Syunyaev R. Z., Balabin R. M., Akhatov I. S. and Safieva J. O., "Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy", *Energy & Fuels*, Vol.23, pp.1230, 2009.
- [4]. Buckley J. S., "Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes", *Revue de L'Institut Franc. ais du Petrole* Vol. 53, pp. 303, 1998.
- [5]. Acevedo S., Ranaudo M. A., García C., Castillo J. and Fernández A., "Adsorption of asphaltenes at the toluene-silica interface: a kinetic study", *Energy Fuels*, Vol. 17, pp. 257, 2003.
- [6]. Collins S. H. and Melrose J. C., 11800-MS, "Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock Minerals", *Symposium on Oilfield Chemistry and Geothermal Chemistry*, Denver, Colorado., pp. 249-256, 1983.
- [7]. Kokal S., Tang T., Schramm L. and Sayegh S., "Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 94, pp. 253, 1995.
- [8]. Dubey S. T. and Waxman M. H., "Asphaltene Adsorption and Desorption From Mineral Surfaces", *SPE Reservoir Engineering*, Vol. 6, pp. 389-395, 1991.
- [9]. González G., Travalloni-Louvisse A. M. and Petrobras S. A., "Adsorption of Asphaltenes and Its Effect on Oil Production", *SPE Production & Facilities*, Vol. 8, pp. 91-96, 1993.

- [10]. González G. and Middea A., "Asphaltene Adsorption by Quartz and Feldspar", J. Dis. Sci. Technol. Vol.8, pp. 525–548, 1987.
- [11]. Clementz D. M., *Alteration of Rock Properties by Adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implications for Enhanced Oil Recovery*, Paper SPE 10683, 1982, SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 4-7, 1982.
- [12]. Marczewski A. W. and Szymula M., "Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface". Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 208, pp. 259, 2002.
- [13]. Acevedo S., Castillo J., Fernández A., Goncalvez S. and Ranaudo M. A., "A study of multilayer adsorption of asphaltenes on glass surfaces by photothermal surface deformation - relation of this adsorption to aggregate formation in solution", Energy&Fuels, Vol. 12, pp. 386–390, 1998.
- [14]. Acevedo S., Ranaudo M. A., Escobar G., Gutiérrez L. and Ortega P., "Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing", Fuel, Vol. 74, pp. 595-598, 1995.
- [15]. Acevedo S., Ranaudo M. A., Garcia C., Castillo J., Fernandez A., Caetano M. and Goncalves S., "Importance of asphaltene aggregation in solution indetermining the adsorption of this sample on mineral surfaces", Colloids and Surfaces A, Vol. 166, pp. 145–152, 2000.
- [16]. Alboudwarej H., Pole D., Svrcek W. Y. and Yarranton H. W., "Adsorption of Asphaltenes on Metals", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp. 5585, 2005.
- [17]. Balabin R. M., Safieva R. Z. and Lomakina E. I., "Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: comparison of multivariate techniques", Analytica Chimica Acta, Vol. 671, pp. 27–35, 2010.
- [18]. Gonzalez G. and Moreira M. B. C., "The Wettability of Mineral Surfaces Containing Adsorbed Asphaltenes", Colloids and Surfaces, Vol. 58, pp. 293, 1991.
- [19]. Gonzalez G. and Middea A., "The Properties of the Calcite-Solution Interface the Presence of Adsorbed Resins or Asphaltenes", Colloids and Surfaces, Vol. 33, pp. 217, 1988.
- [20]. Hannisdal A., Ese M. H., Hemmingsen P. V. and Sjöblom J., "Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids", Colloids Surfaces A—Physicochem. Eng. Aspects, Vol.276, pp.45, 2006.
- [21]. Jouault N., Corvis Y., Cousin F., Jestin J. and Barr L., "Asphaltene Adsorption Mechanisms on the Local Scale Probed by Neutron Reflectivity: Transition from Monolayer to Multilayer Growth above the Flocculation Threshold", Langmuir, Vol. 25, pp. 3991, 2009.
- [22]. Labrador H., Fernández Y., Tovar J., Muñoz R. and Pereira J. C., "Ellipsometry study of the adsorption of asphaltenes films on glass surface", Energy&Fuels, Vol. 21, pp.1226, 2007.
- [23]. Mendoza dela Cruz J. L., Castellanos-Ramirez I. V., Ortiz-Tapia A., Buenrostro-Gonzalez E., Duran-Valencia C.A. and Lopez-Ramirez S., "Study of Monolayer to Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Reservoir Rock Minerals", Colloids Surfaces A, Vol. 40, pp. 149, 2009.
- [24]. Mullins O. C., Sheu E. Y., Hammami A. and Marshall A. G., *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, 1st

ed.; Springer: New York, 2006.

- [25]. Perneszi T., Patzko A., Berkesi O. and Dekany I., "Asphaltene Adsorption on Clays and Crude Oil Reservoir Rocks", *Colloids Surfaces A-Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 137, pp. 373–384, 1998.
- [26]. Rudrake A., Karan K. and Horton J. H., "A Combined QCM and XPS Investigation of Asphaltene Adsorption on Metal Surfaces", *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 332, pp. 22, 2009.
- [27]. Ekholm P., Blomberg E., Claesson P., Auflem I. H., Sjoblom J. and Kornfeldt A., "A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface", *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 247, pp. 342-350, 2002.
- [28]. Abdallah W. A. and Taylor S. D., "Surface characterization of adsorbed asphaltene on a stainless steel surface", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*. Vol. 258, pp. 213-217, 2007.
- [29]. Balabin R. M. and Syunyaev R. Z., "Petroleum resins adsorption onto quartz sand: Near infrared (NIR) spectroscopy study", *Colloid and Interface Science*. Vol. 318, pp. 167–174, 2008.
- [30]. Szymula M. and Marczewski A. W., "Adsorption of asphaltenes from toluene on typical soils of Lublin region", *Applied Surface Science*. Vol. 196, pp. 301–311, 2002.
- [31]. Östlund J. A., Wattana P., Nydén M. and Fogler H. S., "Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy", *Colloid. Interf. Scien*. Vol. 271, pp. 372–380, 2004.
- [32]. Östlund J. A., Nydén M., Fogler H. S. and Holmberg K., "Functional groups in fractionated asphaltenes and the adsorption of amphiphilic molecules, *Colloids and Surfaces A: Physicochem*", *Eng. Aspects*, Vol. 234, pp. 95–102, 2004.
- [33]. Sohn S. and Kim D., "Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor", *Chemosphere*. Vol. 58, pp. 115, 2005.
- [34]. Igwe J. C., Abia A. A., "Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob", *Ecl. Quím., São Paulo*, Vol. 32, pp. 33, 2007.
- [35]. Ho Y.-S., "Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods", *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 15, pp. 81, 2006.
- [36]. Itodo A. U., Itodo H. U. and Gafar M. K., "Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method" *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, Vol. 14, pp. 141, 2010.
- [37]. Subramanyam B. and Das A., "Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, Vol. 6, pp. 633, 2009.
- [38]. Safa Y. H. and Bhatti N., "Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications", *African Journal of Biotechnology*, Vol. 10, pp. 3128, 2011.
- [39]. Kinniburgh D. G., "General purpose adsorption isotherms", *Environ. Sci. Technol.* Vol.20, pp.895, 1986.
- [40] Longhinotti E. and et al., "Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, pp. 435, 1998.
- [41]. Legates D. R. and McCabe Jr G. J., "Evaluating the Use of Goodness of Fit Measures in Hydrologic and Hydroclimatic Model Validation", *J. Water Resour. Res.*, Vol. 35, pp. 233–241, 1999.